

Газовый датчик, основанный на пьезоэлектрическом резонаторе с поперечным электрическим полем и газочувствительной пленке хитозана

Б. Д. Зайцев¹, А. П. Семенов¹✉, Ф. С. Федоров²,
А. А. Теплых¹, И. А. Бородина¹, А. К. Гребенко²,
А. Г. Насибулин², Г. И. Фильков³, А. В. Трофименко³

¹ Лаборатория физической акустики Саратовского филиала института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 410019, Саратов, ул. Зеленая 38

² Лаборатория наноматериалов Сколковского института науки и технологии, 143026, Москва, ул. Нобеля 3

³ Лаборатория специального медицинского оборудования, технологии и фармацевтических препаратов московского института физики и технологии, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер. 9

✉ alex-sheih@ya.ru

Аннотация

В работе исследованы сенсорные свойства датчика, представляющего собой структуру «стеклянная подложка – пленка хитозана – воздушный зазор – резонатор с поперечным возбуждающим электрическим полем (ПЭП)». Резонатор изготовлен из пластины пьезокерамики ЦТС-19 толщиной 2,54 мм и поперечными размерами 20×18 мм² с двумя прямоугольными алюминиевыми электродами с размерами 20×7 мм² и зазором между ними 4 мм. Полярная ось была ориентирована перпендикулярно зазору между электродами. В качестве газочувствительных пленок использовались пленки лактата хитозана и гликолята хитозана, сорбционные свойства которых изучались по отношению к парам воды, этанола и водного раствора аммиака (10 %). Установлено, что для обоих типов пленок в присутствии паров указанных жидкостей резонансная частота параллельного резонанса и максимальное значение реальной части электрического импеданса исследуемой структуры существенно уменьшаются и полностью восстанавливаются после удаления паров из камеры.

Ключевые слова

газовые датчики, пьезоэлектрический резонатор с поперечным электрическим полем, пленки хитозана, резонанс, электрический импеданс

Для цитирования

Зайцев Б. Д., Семенов А. П., Федоров Ф. С., Теплых А. А., Бородина И. А., Гребенко А. К., Насибулин А. Г., Фильков Г. И., Трофименко А. В. Газовый датчик, основанный на пьезоэлектрическом ре-

© Б. Д. Зайцев, Ф. С. Федоров, А. П. Семенов, А. А. Теплых,
И. А. Бородина, А. К. Гребенко, А. Г. Насибулин, Г. И. Фильков,
А. В. Трофименко, 2019

зонаторе с поперечным электрическим полем и газочувствительной пленке хитозана. *Ural Radio Engineering Journal*. 2019;3(3):286–295. DOI: 10.15826/urej.2019.3.3.005

Gas sensor based on the piezoelectric lateral electric field resonator and a gas-sensitive chitosan film

B. D. Zaitsev¹, A. P. Semyonov¹✉, F. S. Fedorov²,
A. A. Teplykh¹, I. A. Borodina¹, A. K. Grebenko²,
A. G. Nasibulin², G. I. Filkov³, A. V. Trofimenko³

¹ Laboratory of physical acoustics of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, Saratov Branch, 38 Zelyonaya Str., Saratov, 410019, Russia

² Laboratory of nanomaterials of the Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Str., 143026, Moscow, Russia

³ Laboratory of special medical equipment, technology and pharmaceutical preparations of the Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy alley, 141701, Moscow Region, Dolgoprudny, Russia

✉ alex-sheih@ya.ru

Abstract

We investigate the gas-sensitive properties of the sensor comprising “glass substrate – chitosan film – air gap – the lateral exciting electric field resonator (LFE)”. The resonator is made using a PZT-19 piezoceramic plate with a thickness of 2.54 mm and shear dimensions of 20×18 mm² with two rectangular aluminum electrodes with dimensions of 20×7 mm² and a 4 mm gap between them. The polar axis is oriented perpendicular to the gap between the electrodes. We use films of chitosan lactate and chitosan glycolate, as gas-sensitive films, whose sorption properties are studied in regard to water vapor, ethanol, and aqueous solution of ammonia (10%-wt.). It has been established that the resonance frequency of the parallel resonance and maximum value of the real part of the electrical impedance of the studied structures substantially have decreased for both types of films in the presence of vapors of the test analytes and have been completely restored after removing the vapor from the chamber.

Keywords

gas sensors, piezoelectric resonator with lateral electric field, chitosan films, resonance, electrical impedance

For citation

Zaitsev B. D., Semyonov A. P., Fedorov F. S., Teplykh A. A., Borodina I. A., Grebenko A. K., Nasibulin A. G., Filkov G. I., Trofimenko A. V. Gas sensor based on the piezoelectric lateral electric field resonator and a gas-sensitive chitosan film. *Ural Radio Engineering Journal*. 2019;3(3):286–295. DOI: 10.15826/urej.2019.3.3.005

1. Введение

Резонаторы с поперечным электрическим полем (ПЭП) в последние годы широко используются при создании различного рода датчиков [1–5]. Электроды этих резонаторов располагаются на одной стороне пьезоэлектрической пластины, а электрическое поле существует не только в пластине, но и в прилегающем вакууме/воздухе. Поэтому изменение таких граничных условий, как проводимость, вязкость, диэлектрическая проницаемость среды, расположенной вблизи свободной стороны ПЭП резонатора, будет влиять на его параметры. Эти особенности придают таким резонаторам ряд преимуществ по сравнению с резонаторами с продольным электрическим полем. В последнее время стало также известно, что биополимеры на основе хитозана являются весьма многообещающими при их использовании в качестве разного рода сенсорных покрытий. Хитозан является биосовместимым, биоразлагаемым и при этом обладает хорошими адсорбционными свойствами [6; 7]. В наше время этот материал и его химические производные уже нашли свое применение, в основном в качестве чувствительного элемента различного рода биосенсоров [6; 7; 9–12]. Так, например, Nasution и др. разработали сенсор на основе хитозана для определения низкой концентрации ацетона в смеси с воздухом [8]. Нанокompозит полианилин-хитозан был использован для обнаружения водорода (Li и др. [13]). Bouvree и др. [14] разработали датчики паров воды, метанола и толуола на основе материала «хитозан – углеродные наночастицы». Хитозан также использовался в качестве активного материала кварцевых микровесов (QCM), для обнаружения метиламина [15]. Лактат хитозана и гликолят хитозана, являющиеся химическими производными хитозана, представляют собой новые материалы с увеличенной проводимостью. В обычном виде они имеют консистенцию геля.

В данной работе были исследованы сенсорные свойства структуры, состоящей из стеклянной подложки с газочувствительной пленкой и ПЭП резонатора, разделенных воздушным зазором. В качестве газочувствительных пленок были использованы пленки лактата хитозана и гликолята хитозана, которые нанесли на подложку из стекла толщиной 1,2 мм. Изменение во времени резонансной частоты параллельного резонанса и максимального значения реальной части электрического импеданса составного ПЭП резонатора (стеклянная подложка – пленка хитозана – воздушный зазор – ПЭП резонатор) в среде тестовых паров и в воздухе были изучены в качестве параметров отклика. Указанные параметры определялись по измеренным частотным зависимостям реальной и мнимой частей электриче-

ского импеданса в присутствии паров летучей жидкости и после их удаления.

2. Объекты исследований и методика эксперимента

Для проведения исследований был использован ПЭП резонатор, изготовленный из пластины пьезокерамики ЦТС-19 толщиной 2,54 мм и размерами 20×18 мм², на одну сторону которой были нанесены два прямоугольных алюминиевых электрода с зазором между ними 4 мм. Для получения пленок водные растворы лактата хитозана и гликолята хитозана с концентрацией 15 мг/мл наносили методом выкапывания drop-casting на подложки из стекла с поперечными размерами 25×75 мм² и толщиной 1,2 мм, после чего высушивали в течение 24 часов в атмосфере воздуха при комнатной температуре. В результате получались пленки хитозана с поперечными размерами 20 мм в длину и 25 мм в ширину. Толщина пленок составляла ~20 мкм в обоих случаях. Для создания газовой среды были выбраны пары воды, этанола и аммиака. Для проведения измерений в ходе работы был использован измеритель LCR параметров (Agilent 4285A).

Вначале при помощи LCR-измерителя измерялись частотные зависимости реальной и мнимой частей электрического импеданса ПЭП резонатора без пленки и определялись частота параллельного резонанса и максимальное значение реальной части электрического импеданса. Затем ПЭП-резонатор и стеклянная подложка с пленкой хитозана помещались в специально оборудованную герметичную камеру, которая заполнялась парами летучей жидкости (рис. 1). На дне этой камеры (1) были установлены два держателя (2) для стеклянной пластины (9) с исследуемой пленкой. На держателе (3), который был также установлен на дне камеры, при помощи опорных подкладок из диэлектрика (4) был закреплен пьезокерамический ПЭП-резонатор (5). Электроды (6), расположенные на нижней стороне резонатора, были соединены с медными клеммами-выводами (7) при помощи тонких проволок (8). Тонкие проволоки (8) соединялись с электродами ПЭП-резонатора при помощи токопроводящего клея «Silver Print» (MG Chemicals). Высота опорных подкладок (4) выбиралась таким образом, чтобы свободная сторона резонатора и верхние грани опор (2) были расположены в одной плоскости. Низкий акустический импеданс материала опорных подкладок (4) позволял обеспечить механически-свободное состояние поверхности резонатора с электродами. Стеклянная пластина (9) с пленкой хитозана располагалась над свободной стороной резонатора с зазором в 0,18 мм. Этот за-

зор обеспечивался отрезками медной проволоки (10) диаметром 0,18 мм. Клеммы-выводы (7) подключались к измерителю LCR-параметров, после чего контейнер (11) с используемой жидкостью (12) объемом ~2 мл помещался на дно камеры, и камера плотно закрывалась крышкой (13). Таким образом, в ходе всех экспериментов ПЭП-резонатор и подложка с пленкой хитозана были разделены фиксированным воздушным зазором равным 0,18 мм, что позволяло исключить механический контакт свободной поверхности ПЭП-резонатора с пленкой хитозана в процессе ее набухания в атмосфере газа. В ходе всех экспериментов зависимости реальной и мнимой частей электрического импеданса от частоты такого составного ПЭП-резонатора измерялись с различными временными интервалами как в присутствии паров в камере, так и после их удаления.

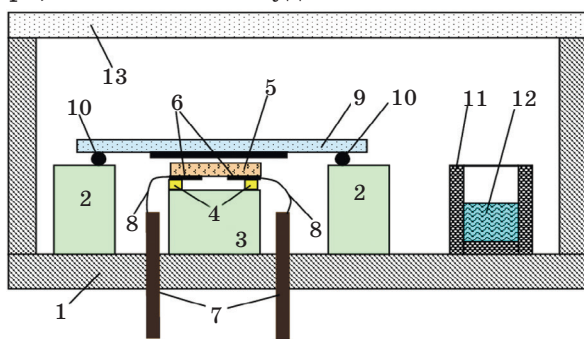


Рис. 1. Схема газовой камеры с датчиком:

1 – камера, 2 – держатели стеклянной пластины с пленкой, 3 – держатель резонатора, 4 – подкладки из диэлектрика, 5 – резонатор, 6 – электроды резонатора, 7 – медные клеммы для соединения с измерителем LCR параметров, 8 – тонкая золотая проволока, 9 – пластина из стекла с исследуемой пленкой, 10 – медная проволока с диаметром 0,18 мм, 11 – контейнер для летучей жидкости, 12 – летучая жидкость, 13 – крышка камеры

Fig. 1. Scheme of the gas camera with the sensor:

1 – camera, 2 – the holders of the glass plate with the film, 3 – the holder of the resonator, 4 – dielectric supports, 5 – resonator, 6 – the resonator electrodes, 7 – the copper terminals for connection with an LCR meter, 8 – a thin gold wires, 9 – a glass plate with a test film, 10 – copper wires with a diameter 0,18 mm, 11 – container for a volatile liquid, 12 – volatile liquid, 13 – camera cover

3. Полученные результаты

По измеренным частотным зависимостям реальной и мнимой частей электрического импеданса исследуемой структуры (стеклянная подложка – пленка хитозана – газовая среда – ПЭП-резонатор) определялись соответствующие каждому случаю максимальное значение реальной части электрического импеданса (R_{\max}) и частота параллельного резонанса (f). По ре-

результатам измерений были построены соответствующие графики (рис. 2 (I–IV)).

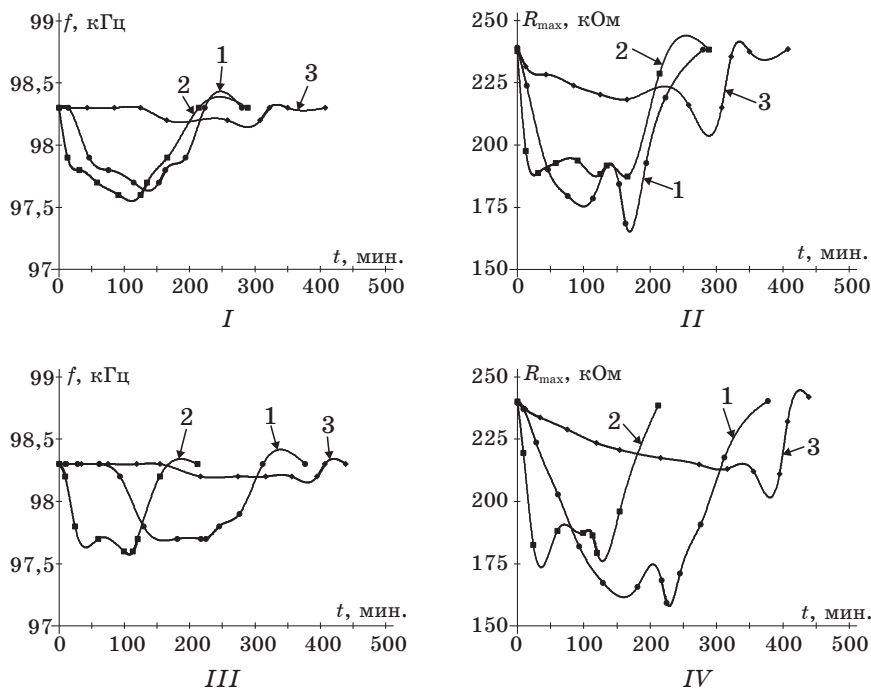


Рис. 2. Экспериментальные временные зависимости резонансной частоты параллельного резонанса – f (I–III), и максимального значения реальной части электрического импеданса – R_{\max} (II–IV) составного ПЭП-резонатора для пленок: I, II – гликолята хитозана; III, IV – лактата хитозана (1 – в парах воды, 2 – в парах 10 % аммиака, 3 – в парах 95 % этанола)

Fig. 2. The experimental time dependences of the resonant frequency of parallel resonance – f (I–III), and the maximum value of the real part of the electrical impedance – R_{\max} (II–IV) composite LFE resonator for films: I, II – Chitosan Glycolate; III, IV – Chitosan Lactate (1 – in the water vapor, 2 – in the 10 % ammonia vapor, 3 – in the 95 % ethanol vapor)

На рис. 2 видно, что максимальное значение реальной части электрического импеданса существенно уменьшается в парах дистиллированной воды, и 10 % аммиака и в несколько меньшей степени в случае паров 95 % этанола и достигает насыщения во всех случаях. Этот параметр затем полностью восстанавливается после удаления паров из камеры. Резонансная частота параллельного резонанса в парах выбранных веществ уменьшается незначительно, особенно в парах 95 % этанола и также полностью восстанавливается после их удаления. Полные относительные изменения указанных параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Полные относительные изменения максимального значения реальной части электрического импеданса (R_{\max}) и резонансной частоты параллельного резонанса – (f) в парах выбранных веществ

Table 1. The total relative changes of the maximum value of the real part of the electrical impedance (R_{\max}) and the resonant frequency of the parallel resonance – (f) in vapors of the selected substances

Пленка	Параметр	Газовая среда, %		
		10 % аммиак	Дистиллированная вода	95 % этанол
Лактат хитозана	R_{\max} , кОм	25	33	12
	f , кГц	0,7	0,6	0,1
Гликолят хитозана	R_{\max} , кОм	21	30	10
	f , кГц	0,7	0,6	0,1

4. Заключение

Экспериментально изучено влияние насыщенных паров дистиллированной воды и этанола, а также 10 % аммиака на характеристики ПЭП-резонатора с двумя прямоугольными электродами, изготовленного на основе пластины пьезокерамики ЦТС-19, совмещенного с пленкой хитозана, нанесенной на стеклянную подложку. Были использованы два типа пленок хитозана – пленка лактата хитозана и пленка гликолята хитозана. Установлено, что в присутствии указанных паров резонансная частота параллельного резонанса уменьшается, достигает насыщения во всех случаях, и полностью восстанавливается после удаления паров из камеры. Максимальное значение реальной части электрического импеданса ведет себя аналогичным образом во всех проведенных экспериментах¹.

Благодарности

Авторы признательны Г. В. Свиридову (Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный Московской обл., Россия) за помощь в приготовлении пленок хитозана. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-07-00300.

Acknowledgments

The authors are grateful to G. V. Sviridov (Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, Russia) for the help in the preparation of the chitosan films. The research is completed with partial financial support of the RFBR grant No. 19-07-00300.

¹ Статья является расширенной версией доклада, представленного на 29-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» — КрыМиКо'2019 (Севастополь, РФ, 8–14 сентября 2019 г.)

Список литературы / References

1. Hu Y., French L. A., Jr., Radecsky K., Pereira da Cunha M., Millard P., Vetelino J. F. A lateral field excited liquid acoustic wave sensor. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 2004;51(11):1373–1379. DOI: 10.1109/tuffc.2004.1367475
2. McCann D. F., McCann J. M., Parks J. M., Frankel D. J., Pereira da Cunha M., Vetelino J. F. A lateral-field-excited LiTaO₃ high frequency bulk acoustic wave sensor. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2009;56(4):779–787. DOI: 10.1109/TUFFC.2009.1100
3. Vetelino J. F. A lateral field excited acoustic wave sensor platform. In: *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* 2010, pp. 2269–2272.
4. Zaitsev B. D., Kuznetsova I. E., Shikhabudinov A. M., Ignatov O. V., Guliy O. I. Biological Sensor Based on a Lateral Electric Field Excited Resonator. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2012;59(5):963–969. DOI: 10.1109/TUFFC.2012.2281
5. Zaitsev B. D., Shikhabudinov A. M., Teplykh A. A., Kuznetsova I. E. Liquid sensor based on a piezoelectric lateral electric field-excited resonator. *Ultrasonics*. 2015;638:179–183. DOI: 10.1016/j.ultras.2015.07.009
6. Suginta W., Khunkaewla P., Schulte A. Electrochemical biosensor applications of polysaccharides chitin and chitosan. *Chemical Reviews*. 2013;113:5458–5479. DOI: 10.1021/cr300325r
7. Kumar M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2000;46(1):1–27. DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9
8. Nasution T. I., Nainggolan I., Hutagalung S. D., Ahmad K. R., Ahmad Z. A. The sensing mechanism and detection of low concentration acetone using chitosan-based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;177:522–528. DOI: 10.1016/j.snb.2012.11.063
9. Pauliukaite R., Ghica M. E., Fatibello-Filho O., Brett C. M. A. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. *Electrochimica Acta*. 2010;55(21):6239–6247. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.055
10. Feng D., Wang F., Chen Z. Electrochemical glucose sensor based on one-step construction of gold nanoparticle – chitosan composite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009;138(2):539–544.
11. Lian W., Liu S., Yu J., Li J., Cui M., Xu W., Huang J. Electrochemical sensor using neomycin-imprinted film as recognition element based on chitosan-silver nanoparticles/graphene-multiwalled carbon nanotubes composites modified electrode. *Biosens Bioelectron*. 2013;44:70–76. DOI: 10.1016/j.bios.2013.01.002
12. Liu Y., Gaskell K. J., Cheng Z., Yu L. (Lucy), Payne G. F. Chitosan-coated electrodes for bimodal sensing: selective post-electrode film reaction for spectroelectrochemical analysis. *Langmuir*. 2008;24(14):7223–7231. DOI: 10.1021/la800180y
13. Li W., Jang D. M., An S. Y., Kim D., Hong S.-K., Kim H. Polyaniline-chitosan nanocomposite: High performance hydrogen sensor

from new principle. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011;160(1):1020–1025. DOI: 10.1016/j.snb.2011.09.020

14. Bouvree A., Feller J.-F., Castro M., Grohens Y., Rinaudo M. Conductive polymer nano-biocomposites (CPC): Chitosan-carbon nanoparticle a good candidate to design polar vapour sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009;138(1):138–147. DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.022

15. Ayad M. M., Minisy I. M. Detection and kinetics of methylamine on chitosan film coated quartz crystal microbalance electrode. *Progress in Organic Coatings*. 2016;100:76–80. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.01.012

Информация об авторах

Зайцев Борис Давыдович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Саратовский филиал института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая 38.

Федоров Федор Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории наноматериалов, Сколковский институт науки и технологии, Россия, 143026, г. Москва, ул. Нобеля 3.

Семенов Александр Павлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Саратовский филиал института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая 38.

Теплых Андрей Алексеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Саратовский филиал института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая 38.

Бородина Ирина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Саратовский филиал института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая 38.

Гребенко Артем Константинович, аспирант 2-го года обучения, лаборатория наноматериалов, Сколковский институт науки и технологии, Россия, 143026, Москва, ул. Нобеля 3.

Насибулин Альберт Галийевич, доктор технических наук, профессор РАН, профессор лаборатории наноматериалов, Сколковский институт науки и технологии, Россия, 143026, г. Москва, ул. Нобеля 3.

Фильков Глеб Игоревич, научный сотрудник лаборатории специальной медицинской техники, технологии и фармацевтики, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

Трофименко Александр Викторович, кандидат медицинских наук, ведущий научный сотрудник лаборатории специальной медицинской техники, технологии и фармацевтики, Московский физико-техниче-

ский институт (национальный исследовательский университет), Россия, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

Information about the authors

Boris D. Zaitsev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, chief researcher, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, 38 Zelyonaya Str., 410019, Saratov, Russia

Fedor S. Fedorov, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the Laboratory of Nanomaterials, Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Str., 143026, Moscow, Russia

Alexander P. Semyonov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, 38 Zelyonaya Str., 410019, Saratov, Russia

Andrey A. Teplykh, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, 38 Zelyonaya Str., 410019, Saratov, Russia

Irina A. Borodina, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, leading researcher, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, 38 Zelyonaya Str., 410019, Saratov, Russia

Artem K. Grebenko, post-graduate student, Laboratory of Nanomaterials, Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Str., 143026, Moscow, Russia

Albert G. Nasibulin, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences, Professor of the Laboratory of Nanomaterials, Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Str., 143026, Moscow, Russia

Gleb I. Filkov, Researcher, Laboratory of Special Medical Equipment, Technologies and Pharmaceuticals, Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy alley, 141701, Moscow Region, Dolgoprudny, Russia

Alexander V. Trofimenko, Candidate of Medical Sciences, leading researcher, Laboratory of Special Medical Equipment, Technologies and Pharmaceuticals, Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy alley, 141701, Moscow Region, Dolgoprudny, Russia

Поступила / Received: 27.09.2019

Принята в печать / Accepted: 10.10.2019